

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

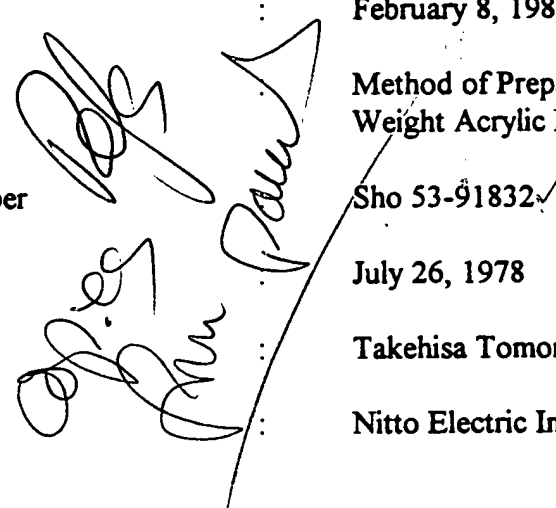
**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Translation

PL

Japan Patent Office (JP)

Patent Application 'Kokai' Disclosure (A)	:	Sho 55-18457
Date of Disclosure	:	February 8, 1980
Title of Invention	:	Method of Preparation of Low Molecular Weight Acrylic Polymers
Patent Application Number	:	Sho 53-91832✓
Date of Application	:	July 26, 1978
Inventors	:	Takehisa Tomomoto, et al.
Assignee	:	Nitto Electric Industries KK
Scope of Patent Claims	:	



[Claim 1] A method of preparation of low molecular weight acrylic polymers primarily from acrylic acid esters (or methacrylic acid esters) without using a solvent or dispersion medium wherein the method of preparation of low molecular weight acrylic polymers comprises the advance preparation of low molecular weight polymers having a composition and properties that are similar to the target properties to be used as a means of controlling the heat of polymerization, and next, charging a part of a mixture of the monomers and the chain transfer agents to be polymerized into a polymerization system that contains 30 to 90% by weight of the of the foregoing low molecular weight polymers that are used to control of the heat of polymerization, and heating and stirring with the addition of a polymerization initiator to perform the initial stage of polymerization, and then gradually adding the remainder of the aforementioned mixture of monomers and chain transfer agent, along with polymerization initiator as required, to continue the polymerization reaction.

[Claim 2] A method of preparation of low molecular weight acrylic polymers according to Claim 1 wherein a functional group-containing copolymerizable unsaturated monomer is used in conjunction with the acrylic acid ester (or methacrylic acid ester) in the starting monomers as a means to introduce the foregoing functional group into the resulting low molecular weight acrylic polymers.

[Claim 3] A method of preparation of low molecular weight acrylic polymers according to Claim 2, wherein a molar ratio of 1/3 to 1/500 of the copolymerizable unsaturated monomer containing a functional group is added with respect to the acrylic acid ester (or methacrylic acid ester), wherein the chain transfer agent and/or polymerization initiators used are ones that contain a functional group, wherein the amount of the chain transfer agent and/or polymerization initiator used ranges from 0.1 to 20 parts by weight per 100 parts by weight of the acrylic acid ester (or methacrylic acid ester), and wherein the resulting low molecular weight monomers have an average of one functional group on the end of each molecule that derives from the functional group in the chain transfer agent and/or polymerization initiator as well as an average of one functional group per molecule located in the desired position within each molecule that derives from the functional group in the copolymerizable unsaturated monomer.

Details of the Invention

The present invention relates to a method of preparation of low molecular weight acrylic polymers primarily from acrylic acid esters (or methacrylic acid esters).

In general, acrylic polymers such as polyacrylic acid esters, when used in adhesives, paints and sealants are used in the form of an organic solvent solution or dispersion of insoluble high molecular weight polymers which are of high viscosity or even in solid form. However, the use of

such solvents or dispersing mediums can cause issues with environmental pollution, high costs, and lengthy drying times after application and the like.

To address these problems, the present inventors have sought for many years, a substitute for such high molecular weight polymers plagued by the foregoing problems, that is, low molecular weight, liquid form polymers having a viscosity that was low enough that they could be applied as paints impregnating agents or fillers without requiring the use of a solvent or dispersing medium. Such low molecular weight liquid form polymers also could be used in new applications that were completely different from applications for high molecular weight polymers such as plasticizers for polyvinyl chloride or as leveling agents for paints, and further, through the introduction of specific functional groups in the low molecular weight polymers, they could be reacted with functional compounds such as isocyanate compounds, epoxy compounds, amine compounds, etc. to produce adhesives, paints, and sealants which could be used in the same applications as conventional products derived from high molecular weight polymers.

The present invention relates to a method of preparation which will produce low molecular weight acrylic polymers with the aforementioned characteristics, and this method has the advantage of not using solvents or dispersing mediums in the production of the low molecular weight polymers, which simplifies the production process, and it offers the further advantage of eliminating the use of solvents and dispersing mediums from the post-preparation formulation process. Accordingly, the method of this invention makes it possible to produce the desired low molecular weight polymers for the desired objective completely without relying upon solvents or dispersing media.

The major problem in this method was how to control the heat of polymerization in the process. If the monomers were all charged into the polymerization system at once, it was not possible to control the heat of polymerization. Conventionally a part of the monomers first can be polymerized in the polymerization system, and the remainder added gradually, dropwise, but this method cannot be said to offer adequate control of the heat of polymerization.

In the Figure, Curve *A* shows the heat generated with time when all of the monomers are charged and polymerized at once. The straight line *B* shows the temperature of the water bath temperature. From the relationship between the two, it is apparent that the heat generated from the initial polymerization is the problem, and if this heat generation is too great, there is a danger of boiling.

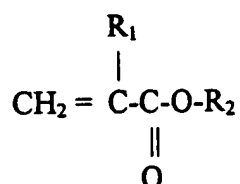
This could be avoided by using small amounts for the initial charging of the system, but if too little is used, it becomes difficult to effectively stir the system; while it may be possible in a beaker-scale production, such a method would have a low level of practicality in industrial scale production.

From the fact that following the initial heat generation from the polymerization, afterwards the system temperature closely followed the temperature of the water bath, we deduced that heat control in the polymerization system was related to the speed at which the polymerization reaction advanced and to the low molecular weight polymers that were produced: and figured that these polymers were performing the same role as a solvent or dispersing medium in absorbing the heat of polymerization, and that if these polymers were pre-prepared and present when the monomers were added, there would be no danger of boiling due to the heat of polymerization when the added monomers were polymerized, and further there would be no difficulties in stirring the

system and that polymerization could be conducted smoothly in this manner from beginning to end. This discovery led to the completion of the present invention.

To wit, in preparing the low molecular weight acrylic polymers by means of this invention from primarily acrylic acid esters (or methacrylic acid esters) without the use of a solvent or dispersing medium, low molecular weight acrylic polymers having a composition and properties similar to those desired in the final product are prepared in advance and used to control the heat of polymerization; these along with the monomers are charged into a polymerization system, with the foregoing low molecular weight polymers comprising 30 to 90% by weight of the total components, and then initial polymerization is performed while heating and stirring with the addition of a polymerization initiator, and then continuous addition is made of a mixture of the foregoing monomers and a chain transfer agent, with initiator as required, to continue polymerization to produce the target low molecular weight acrylic polymers.

The primary monomers used in this invention conform to the acrylic acid (or methacrylic acid) alkyl ester in the below listed General Formula:



(wherein R₁ is hydrogen or methyl group, and R₂ is an alkyl group with 1-18 carbon atoms).

Such monomers may be used in one or more varieties.

In the foregoing general formula, the alkyl group (R₂) may be either a branch or or non-branch group. Specific examples include methyl, ethyl, n-butyl, isobutyl, 1-ethylpropyl, 1-methylpentyl, 2-methylpentyl, 3-methylpentyl, 1-ethylbutyl, 2-ethylbutyl, isooctyl, 3,5,5-

trimethylhexyl, decyl, dodecyl, cetyl, lauryl, etc.

It is possible to use copolymerizable unsaturated monomers in conjunction with the foregoing main monomers. Specific examples of such copolymerizable monomers include vinyl esters, vinyl vinylidene, vinyl ethers, acrylonitrile, methacrylonitrile, methyleneglutarnitrile, methyl methacrylate, butadiene, styrene, chloroprene, acrylic acid amide, etc.

Especially effective as copolymerizable unsaturated monomers include those unsaturated monomers that contain functional groups such as carboxyl group, acid anhydrides, hydroxyl group, epoxy group, amino group, halogen, etc. Typical examples include acrylic acid, methacrylic acid, maleic anhydride, vinyl esters of cinnamic acid, 2-hydroxyethyl acrylate (or methacrylate), glycidyl acrylate (or methacrylate), N-methylaminoethyl acrylate, vinyl bromide, etc.

When such copolymerizable unsaturated monomers that contain a functional group are used, it is possible to introduce the functional group into the molecule of the resulting low molecular weight polymers, and then when such low molecular weight polymers are used in conjunction with polyisocyanate compounds, polyamine compounds or other multifunctional compounds, there is a cross linking reaction among the functional groups that results in obtaining higher molecular weight polymers. This is a very useful capability.

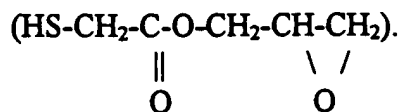
The polymerization in the method of this invention is radical polymerization and the use of a polymerization initiator is indispensable. Further, when preparing low molecular weight polymers, the use of a chain transfer agent to make it possible to adjust the molecular weight is also a requirement. Examples of such polymerization initiators include conventional benzoyl peroxide, α,α' -azobisisobutyronitrile, redox type catalysts and the like. Similarly, chain transfer agents include lauryl mercaptan, n-butyl mercaptan, etc.

Also, when the aforementioned copolymerizable unsaturated monomers having a functional group are used, it is possible to use an initiator and/or chain transfer agent having the same functional group, or a different type of functional group, preferably one which has the same degree or a higher degree of reactivity as the other functional group.

The amount of such copolymerizable unsaturated monomers having a functional group should range from 1/3 to 1/500 the amount of the acrylic acid ester (or methacrylic acid ester), and the amount of a functional group-containing initiator and/or chain transfer agent should range from 0.1 to 20 parts by weight per 100 parts by weight of the acrylic acid ester (or methacrylic acid ester). So doing makes it possible to introduce an average of one functional group at the end of each molecule that derives from the initiator and/or chain transfer agent, and an average of one functional group that derives from the copolymerizable unsaturated monomer in the desired position within each molecule. When the low molecular weight polymers are used, their combination with an isocyanate compound, polyamine compound or other multifunctional compound causes a cross linking reaction among the functional groups that lengthens the chains to produce long, high quality rubbery elastomer type high molecular weight polymers. This capability is very useful and further increases the versatility of the low molecular weight polymers by including the functional group containing monomer therein.

Examples of the functional groups which can be used in the polymerization initiator include carboxyl group, hydroxyl group, or halogen in azobis cyano-valeranic acid, oxalic peroxide, azobiscyanobentanol, 2,2-azobis(2-aminopropane)hydrochloride, etc. With regard to functional group-containing chain transfer agents, a wide variety of copolymer chain transfer agents containing, for example, carboxyl group, hydroxyl group, amino group, halogen, epoxy

group, etc. may be used effectively. Typical examples would include, 2-mercapto acetate, 2-mercapto ethanol, 2-aminoethane thiol, acetic trichloride, carbon tetrachloride, carbon tetrabromide, 2-mercapto acetic acid glycidyl ester, and



Next, the preparation of low molecular weight acrylic polymers according to the method of this invention with the aforementioned monomers, initiators, and chain transfer agents will be described.

First, a mixture of the monomer(s) and chain transfer agent starting materials for the polymerization is charged into a polymerization tank, but not the entire amount, only a part of it. Then, in addition to the part of this mixture, previously prepared low molecular weight acrylic polymers for the controlling the heat of polymerization are added to the polymerization vat.

The ratio between the monomer mixture and the low molecular weight acrylic polymers for the control of the heat of polymerization depends upon the type of monomers used and the magnitude of the heat generated during the polymerization process, but in general, the amount of the latter, the low molecular weight polymer, should comprise 30 to 90% by weight of the total of the monomers and low molecular weight polymer in order to be able to effectively control the heat of polymerization and prevent boiling. The reason for holding the amount of the low molecular weight polymer to 90% by weight is that if this amount is exceeded, there are respectively too much of the polymer and too little of the monomer and this will inhibit the initiation of the polymerization reaction. also, it is not practical for industrial scale production.

The low molecular weight acrylic polymers used to control the heat of polymerization in

the method of this invention should have a composition and average molecular weight that are similar to the target properties of the polymer to be produced from the monomer, chain transfer agent, and initiator being used. They may be prepared without using solvent by synthesis on a small scale, or they may be prepared using a solvent, and then removing it by evaporation after preparation. Also, such heat control polymers may be obtained from previous implementations of the method of this invention.

When the added low molecular weight polymer and monomer mixture reach the prescribed temperature, usually obtained by heating with an external bath to the temperature appropriate to the polymerization initiator, the initiator is added. This addition, after a constant induction interval, rapidly causes the generation of heat, but the low molecular weight polymers that have been previously incorporated into the system absorb this heat and prevent the system from boiling, thereby allowing the smooth progression of the polymerization, allowing the polymerization reaction to progress at a virtually constant temperature.

The average molecular weight of the low molecular weight acrylic polymers obtained from the polymerization process, which should be similar to that of the polymers used for heat control, should range from about 2000 to 8000, and they should be in liquid form. Since no solvent or dispersing medium is contained therein, there is no need for a process to remove such components following polymerization--the polymer may be used as-is. Such polymers have application as plasticizers for polyvinyl chloride, in paints, and as leveling agents. Further, when functional groups have been introduced through copolymerizable monomers or through the polymerization initiator/chain transfer agent, the polymers may be used with multifunctional compounds to meet conventional applications for high molecular weight acrylic polymers such as in adhesives,

sealants, paints, etc.

As was detailed above, the use of low molecular weight acrylic polymers to control the heat of polymerization in the method of this invention for preparing low molecular weight acrylic polymers without solvents or dispersing media from acrylic acid esters (or methacrylic acid esters), the monomer mixture is added to a prepolymerized system so that the subsequent polymerization reaction does not cause the boiling of the system, and the stirring of the system is not impaired. This makes it possible to smoothly evoke the polymerization reaction by means of this highly practical method for industrial scale production.

Next, the invention will be described more specifically through examples.

Example 1

100 parts by weight of n-butyl acrylate, 2 parts by weight of n-butyl mercaptan, and 0.1 part by weight of azobisisobutyronitrile were used as starting materials using an appropriate polymerization method and conditions to prepare low molecular weight acrylic polymers for heat control that had an average molecular weight of 5600 and a viscosity of 70 poise at 30°C when measured using a rotary viscometer, and then polymerization was performed as follows.

First, 20 kg of the foregoing low molecular weight polymers and 4.08 kg of a monomer mixture comprised of 100 parts by weight of n-butyl acrylate, and 2 parts of n-butyl mercaptan were charged into an 80 liter polymerization vat, and then while stirring and under a nitrogen purge, the mixture was heated to 70°C, and then after about 60 minutes of nitrogen purge, 6 g of azobisisobutyronitrile were added. After completing the initial phase in about 22 minutes, heat of polymerization was generated, but the maximum system temperature only reached 82°C. After that, 45 kg of a mixture comprised of 100 parts by weight of n-butyl acrylate, 2 parts by weight of

n-butyl mercaptan, and 0.1 part by weight of azobisisobutyronitrile were added to the system gradually from a titration funnel while maintaining an external bath temperature of 68°C, and a nearly constant internal temperature of 75°C. The rate of dropwise addition was 6 kg/hr, which required 7.5 hours for addition, followed by three hours of holding the system at the same temperature to complete polymerization.

The low molecular weight acrylic polymer obtained in this manner had a polymerization rate of 98.2%, a viscosity of 70 poise at 30°C when measured in a rotary viscometer, and an average molecular weight of 5500. This low molecular weight polymer contained the low molecular weight polymer that was first prepared in advance, but it exhibited nearly the same viscosity and average molecular weight as the polymer that was prepared in advance.

The low molecular weight acrylic polymer obtained in this way was then used anew according to the method of this invention for heat control, and in this case as well, the initiation of the polymerization went smoothly without boiling, and the properties of the final polymer were nearly unchanged from those of the heat control polymer.

The low molecular weight acrylic polymers obtained in this manner can be used as plasticizer for polyvinyl chloride, as softeners for acrylic tackifiers, etc.

Example 2

The low molecular weight acrylic polymer used for heat control in Example 1 was used along with amounts of a monomer mixture consisting of 100 parts by weight of n-butyl acrylate and 2 parts by weight of n-butyl mercaptan that are shown in the below listed table, and the heat evolution of the initial period of polymerization was observed.

	No. 1	No. 2	No. 3
--	-------	-------	-------

Low molecular weight acrylic polymer for control of heat of polymerization	20 kg (81.3)	20 kg (79.7)	20 kg (67.6)
Mixture of monomers and chain transfer agent	4.59 kg (18.7)	5.1 kg (20.3)	6.12 kg (23.4)

Numbers inside parentheses show % by weight of total.

The maximum initial heat evolution was 88°C for No. 1, 96°C for No. 2, and 110°C for No. 3, but no boiling was noted. These heat evolution levels were fairly gentle and allowed the continuation of smooth polymerization reactions that were similar to those of Example 1. On the other hand, when 7.14 kg (26.3% by weight) of the monomer mixture of 100 parts by weight of n-butyl acrylate and 2 parts by weight of n-butyl mercaptan were added, the initial heat evolution produced a dangerous boiling state--the same result as if no heat control polymer had been incorporated. Thus, it is necessary to include at least 75% by weight or more of heat control low molecular weight acrylic polymers when using n-butyl acrylate as the monomer.

Example 3

100 parts by weight of n-butyl acrylate, 5 parts by weight of acrylic acid, 0.7 part by weight of 2-mercapto acetate, and 0.1 part by weight of azobiscyanovaleric acid were polymerized in advance to obtain low molecular weight acrylic polymer for heat control that had an average molecular weight of 22000 and a viscosity of 2500 poise at 35°C when measured in a rotary viscometer. Then, the following polymerization process was implemented.

First, 100 kg of the foregoing low molecular weight polymer and 15.855 kg of a mixture of 100 parts by weight of n-butyl acrylate, 5 parts by weight of acrylic acid, and 0.7 part by weight of 2-mercapto acetate were charged into a 500 liter polymerization vat. While stirring and under a nitrogen purge, the temperature was raised to 76°C, and then after about 60 minutes of

continued nitrogen purge, 20 g of azobiscyanovaleric acid were added, to initiate the first stage of polymerization over about 35 minutes. The heat evolution caused the temperature to reach a high of 85°C, and went smoothly. After that, a titration funnel was used to make gradual addition of 300 kg of a mixture comprised of 100 parts by weight of n-butyl acrylate, 5 parts by weight of acrylic acid, 0.7 part by weight of 2-mercapto acetate, and 0.1 part by weight of azobisvaleric acid. The temperature of the external bath was 72°C and the internal temperature of the polymerization remained nearly constant at 76°C. The dropwise addition was made at the rate of 30 kg/hour for 10 hours, and the polymerization was completed after holding the same temperature for an additional two hours.

The polymerization rate for the low molecular weight acrylic polymer was 98.4%, and the viscosity was 25000 poise when measured by a rotary viscometer at 35°C, and average molecular weight was 21000. The final polymer contained some of the heat control polymer, but properties of the final polymer were nearly unchanged from those of the heat control polymer.

The polymer that was obtained was used anew as heat control polymer for repeated polymerization properties. In these cases as well, there was no boiling and the polymerization proceeded smoothly. The resulting polymers had properties that were little changed from those of the heat control polymer.

In this example, a great deal of heat of polymerization was generated due to the use of acrylic acid, and because but a small amount of chain transfer agent was included (in other words, because of the high average molecular weight for the low molecular weight polymer) it was necessary to include 85% by weight or more of the heat control low molecular weight polymer in order to prevent boiling during the initial polymerization stage.

In any event, the low molecular weight polymer obtained by this method had an average of 1 terminal carboxyl group per molecule derived from the chain transfer agent and initiator, and a average of one carboxyl group internally in the desired position in the molecule from the acrylic acid. By using it with an isocyanate or other multifunctional compound, it is possible to obtain long crosslinked chains that are useful as rubbery elastomers in adhesives, paints and sealants.

Example 4

An appropriate polymerization method and conditions were used to prepare in advance a low molecular weight acrylic polymer that had a viscosity of 4700 poise at 30°C when measured with a rotary viscometer and an average molecular weight of 15000 from starting materials of 100 parts by weight of ethyl acrylate, 20 parts by weight of acrylonitrile, 5 parts by weight of glycidyl acrylate, 4 parts by weight of lauryl mercaptan, and 0.3 part by weight of benzoyl peroxide. It was then used in the following polymerization process.

50 kg of the foregoing low molecular weight polymer, and 80 kg of a mixture of 100 parts by weight of ethyl acrylate, 20 parts by weight of acrylonitrile, 5 parts by weight of glycidyl acrylate, and 4 parts by weight of lauryl mercaptan were charged into a 500 liter reaction vat. While stirring and purging with nitrogen, the temperature was raised to 70°C.

After 70 minutes of further nitrogen purging, addition was made of 180 g of benzoyl peroxide to induce the initial polymerization over about 35 minutes. Heat evolved from the polymerization, but it was rather gentle with the maximum temperature reaching but 85°C. After that, 300 kg of a mixture comprised of 100 parts by weight of ethyl acrylate, 20 parts by weight of acrylonitrile, 5 parts by weight of glycidyl acrylate, 4 parts by weight of lauryl mercaptan, and 0.3 part by weight of benzoyl peroxide was added dropwise at the rate of 20 kg/hour for 15 hours

using an external bath temperature of 71°C. The system temperature remained nearly constant at 71°C, and after the addition, the same temperature was maintained for 4 hours to complete polymerization.

The polymerization rate for the resulting low molecular weight acrylic polymer was 97.5%, its viscosity was 4600 poise at 35°C when measured with a rotary viscometer and average molecular weight was 14300.

The final polymer contained some of the heat control polymer, but properties of the final polymer were nearly unchanged from those of the heat control polymer.

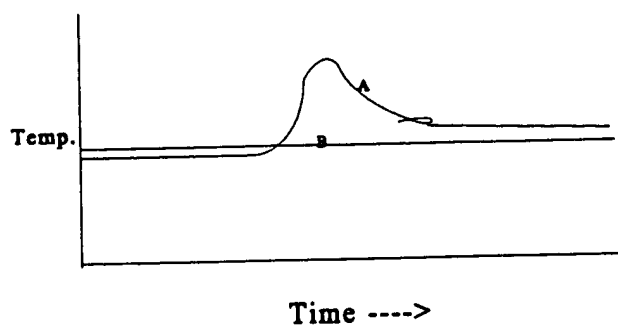
The polymer that was obtained was used anew as heat control polymer for repeated polymerization properties. In these cases as well, there was no boiling and the polymerization proceeded smoothly. The resulting polymers had properties that were little changed from those of the heat control polymer.

The acrylonitrile used in this example as the copolymerizable monomer produced little additional heat of polymerization, and no boiling occurred despite the fact that less of the heat control low molecular weight polymer was included. To the contrary, due to the slowness of the polymerization rate of the acrylonitrile, the heat control polymer had to be reduced to 60% by weight of the total for satisfactory polymerization progress to be obtained.

The low molecular weight acrylic polymers produced by this method contained an average of 5 epoxy groups in the desired position within each molecule, and when this product was used with polyamine or other multifunctional compounds, it produced high molecular weight rubbery elastomers which are useful in adhesives, paints, sealants and the like.

A Brief Explanation of the Figure

The figure shows a graph of the heat evolution characteristics over time for the radical polymerization of acrylic monomer.



Translation No.: XCT-699
Date Translated: 6/3/99

cc: G. Greenblatt
SH Library

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-18457

⑪ Int. Cl.³
C 08 F 20/12
2/00
2/44

識別記号
1 0 4

庁内整理番号
6779-4 J
6358-4 J
6358-4 J

⑬ 公開 昭和55年(1980)2月8日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ アクリル系低分子量体の製造方法

⑮ 特 願 昭53-91832

⑯ 出 願 昭53(1978)7月26日

⑰ 発 明 者 友本隆宣
茨木市下穂積1丁目1番2号日
東電気工業株式会社内

⑱ 発 明 者 鈴木喜八
茨木市下穂積1丁目1番2号日
東電気工業株式会社内

⑲ 発 明 者 小田慎一

茨木市下穂積1丁目1番2号日
東電気工業株式会社内

⑳ 発 明 者 奥野敏光

茨木市下穂積1丁目1番2号日
東電気工業株式会社内

㉑ 出 願 人 日東電気工業株式会社

茨木市下穂積1丁目1番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 難波国英 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

アクリル系低分子量体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) アクリル酸エステル(もしくはメタクリル酸エステル)を主単量体とするアクリル系低分子量体を溶媒ないし分散媒を使用することなく製造するに当たり、この低分子量体と組成および特性が類似する重合熱制御用の低分子量体を予め調製して、これを使用する単量体および連鎖移動剤からなる混合物の一部とともに重合系内に仕込み、かつ前記の重合熱制御用の低分子量体の仕込み割合を仕込み全量の30~90重量%となし、これに加熱撹拌下重合開始剤を加えて初期の重合反応を行なわせ、その後さらに系内に前記の単量体および連鎖移動剤からなる混合物の残りと必要に応じて重合開始剤とを徐々に加えて引き続き重合反応を行なわせることを特徴とするアクリル系低分子量体の製造方法。

(2) 単量体としてアクリル酸エステル(もしくは

メタクリル酸エステル)とともに官能基を有する共重合性不飽和単量体を併用し、得られるアクリル系低分子量体の分子内に上記の官能基を導入させることからなる特許請求の範囲第(1)項記載のアクリル系低分子量体の製造方法。

(3) 官能基を有する共重合性不飽和単量体のアクリル酸エステル(もしくはメタクリル酸エステル)に対するモル比を1/3~1/500とし、かつ連鎖移動剤および/または重合開始剤として官能基を有するものを使用して、この移動剤および/または開始剤の使用割合をアクリル酸エステル(もしくはメタクリル酸エステル)100重量部に対して0.1~20重量部となるようにし、得られるアクリル系低分子量体の分子末端に上記の移動剤および/または開始剤に基づく平均約1個の官能基と、重合体分子内の任意の位置に共重合性不飽和単量体に基づく平均約1個の官能基とを、それぞれ導入させることからなる特許請求の範囲第(2)項記載のアクリル系低分子量体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明はアクリル酸エステル（もしくはメタクリル酸エステル）を主単量体とするアクリル系低分子量体の製造方法に関する。

一般にポリアクリル酸エステルのようなアクリル系ポリマーは、接着剤、塗料、シーラントなどに利用する場合、高粘度ないし固形の高分子量体とされこれを有機溶剤や水に溶解ないし分散させた形態で使用に供されているが、このような溶媒ないし分散媒の使用は大気公害、コスト高、塗工後の乾燥時間が長くなるなどの諸種の欠点を持つものであった。

そこでこの発明者らは、このような欠点を有する高分子量体に代わるものとして、溶媒や分散媒を必要とすることなく塗工、含浸、充填などの作業を行なえる低粘度液状を呈する低分子量体につき、長年に亘り研究を続けてきた。この低分子量体は従来の高分子量体の場合とは全く異なる用途としてたとえばポリ塩化ビニルの高分子可塑剤や塗料用レベリング剤などに利用できるし、さらにはこの低分子量体に特定の官能基を導入して、こ

の官能基に対して活性を示すイソシアネート化合物、エポキシ化合物、アミン化合物のような多官能性化合物を併用することにより、両者の反応で最終的に高分子量化して従来の場合と同じ用途、たとえば接着剤、塗料、シーラントなどに応用できるという特徴を有している。

この発明は上記の特徴を有するアクリル系低分子量体の製造法に関するものであるが、この製造を溶媒ないし分散媒の存在下で行なうと低分子量体とする本来の利点が少なくともこの製造工程において損なわれることになり、また製造後には必ず使用した溶媒ないし分散媒を除去する工程を付加しなければならない不利がある。したがってこの発明はこのような溶媒ないし分散媒を全く使用せずに目的とする低分子量体を製造できる方法を提供しようとするものである。

この方法の問題点は重合時の発熱をいかにして制御すべきかである。使用する単量体の全量を一括して重合系に仕込む方式では重合熱の制御はほとんど不可能であり、通常は使用する単量体の一

部をまず重合系内に仕込んで初期の重合を行なわせ、その後残りの単量体を滴下法で徐々に加えて重合反応を続行させるという方法を採用しなければならないが、この方法でも必ずしも十分な発熱制御を行なえるものとはいえない。

すなわち図面における曲線-aは上記一部仕込み法による重合系内の経時的な発熱曲線を示したものであるが、同図中外浴温度を示す直線-bとの対比から理解できるように、重合初期の発熱が問題となることがあり、この発熱があまりに大きくなりすぎると突沸などの危険な状態を招くことがある。

これを回避するためには初期の仕込み量をできるだけ少なくすることであるが、この量を過度に少なくしすぎると重合系内の攪拌が実質的に困難となるし、またビーカースケールではともかく工場での生産スケールでは実用性に非常に乏しいものになってしまう。

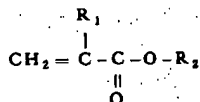
この発明者らは、図面に示される発熱曲線において重合初期の発熱は著るしいがこの発熱は経時

的に低下して重合後期になるとほとんど外浴温度に近くなってくることから、重合系内の発熱制御に重合反応の進行とともに生成してくる低分子量体が関係し、これがあたかも溶媒ないし分散媒のような役割を果たして重合熱をうまく吸収するものであることに気づき、この知見を基にして予めこのような低分子量体を調製してこれを使用する単量体とともに重合系内に仕込んで前記と同様の重合反応を行なわせたところ、重合初期の発熱による突沸などの危険性を伴うことなく、また攪拌が困難となるなどの問題もなく、終始円滑な重合反応を行なわせることに成功し、この発明に到達したものである。

すなわちこの発明はアクリル酸エステル（もしくはメタクリル酸エステル）を主単量体とするアクリル系低分子量体を溶媒ないし分散媒を使用することなく製造するに当たり、この低分子量体と単量体、連鎖移動剤等の組成や分子量などの特性が類似の重合熱制御用のアクリル系低分子量体を予め調製して、これを使用する単量体とともに重

合系内に仕込み、かつ前記の重合熟制御用の低分子量体の仕込み割合を仕込み全量の30～90重量%となし、これに加熱攪拌下重合開始剤を加えて初期の重合反応を行なわせ、その後さらに系内に前記の単量体および連鎖移動剤からなる混合物必要に応じての残り、重合開始剤とを徐々に加えて引き続き重合反応を行なわせることを特徴とするアクリル系低分子量体の製造方法に係るものである。

この発明法に用いられる主単量体は、下記の一般式、



(ただし、式中R₁は水素またはメチル基を、R₂は炭素数1～18個のアルキル基を示す)

で表わされるアクリル酸(もしくはメタクリル酸)のアルキルエステルで、これらの1種もしくは2種以上を使用する。

上記一般式中のアルキル基(R₂)は分岐状であっても非分岐状であっても差し支えない。具体的には、メチル、エチル、n-ブチル、イソブチル、

1-エチルプロピル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、イソオクチル、3・5・5-トリメチルヘキシル、デシル、ドデシルセチル、ラウリルなどを挙げる事ができる。

この発明においては上記の主単量体とともにこれと共重合可能な他の不飽和単量体を使用することもできる。共重合可能な不飽和単量体の具体例としてはビニルエステル類、ビニルピリジン、ビニルエーテル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチレングルタルニトリル、メチルメタクリレート、N・N-ジメチルアミノエチルアクリレート、ブタジエン、スチレン、クロロブレン、アクリル酸アミドなどが挙げられる。

また共重合可能な不飽和単量体としてとくに有効なものとしてカルボキシル基、酸無水物、水酸基、エポキシ基、アミノ基、ハロゲンなどの官能基を有する不飽和単量体を挙げる事ができ、代表例としてアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、ケイ皮酸ビニルエステル、2-ヒドロキ

シエチルアクリレート(もしくはメタクリレート)、グリシジルアクリレート(もしくはメタクリレート)、N-メチルアミノエチルアクリレート、臭化ビニルなどが挙げられる。

このような官能基を有する共重合性不飽和単量体を併用すると、得られる低分子量体の分子内に上記の官能基を導入させることができ、低分子量体の利用に当ってポリイソシアネート化合物、ポリアミン化合物などの多官能性化合物を組合せ使用することにより官能基間の反応で架橋し高分子量化できるから、その利用価値が高くなる。

この発明法による重合はラジカル重合であり、重合開始剤の使用を不可欠とし、また低分子量体とする場合にとくに分子量の調整を容易に行なえるような適宜の連鎖移動剤を必要とする。このような重合開始剤としては一般に用いられているベンゾイルパーオキシド、α・α'-アゾビスイソブチロニトリル、レッドックス系触媒などが挙げられ、同様に連鎖移動剤としてラウリルメルカプタン、n-ブチルメルカプタンなどを挙げる事ができ

る。

また前述した共重合性不飽和単量体として官能基を有するものを使用するときは、上記の重合開始剤および/または連鎖移動剤として、共重合性不飽和単量体の官能基と同種か、あるいはある特定の化合物に対して上記単量体の官能基と同等もしくはそれ以上の反応性を示す異種の官能基を有するものを使用することが望ましい。

すなわちこのような単量体との組合せにおいて、官能基を有する共重合性不飽和単量体のアクリル酸エステル(もしくはメタクリル酸エステル)に対するモル比を1/3～1/500とし、かつ前記の官能基を有する重合開始剤および/または連鎖移動剤の使用割合をアクリル酸エステル(もしくはメタクリル酸エステル)100重量部に対して0.1～20重量部となるようにして、この発明の共重合反応を行なわせると、得られる低分子量体の分子末端に上記の開始剤および/または連鎖移動剤に基づく平均約1個の官能基と、重合体分子内の任意の位置に共重合性不飽和単量体に基づ

く平均約1個の官能基とを、それぞれ導入させることができ、この低分子量体の利用に当つてポリイソシアネート化合物、ポリアミン化合物などの特定の多官能性化合物を併用したときに官能基間の反応で線状および網状に高分子量化された分子鎖長の長かつ架構間分子鎖の長い非常に良好なゴム弾性を示す高分子量体を与えることができ、その利用価値が官能基を有する共重合性不飽和単量体だけを使用したときよりも一段と高くなるからである。

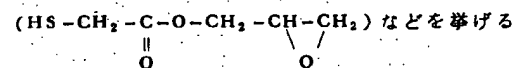
このような官能基を有する重合開始剤としては、上記官能基としてたとえばカルボキシル基、水酸基、ハロゲンなどを有するアゾビスシアノバレリアン酸、過酸化しゅう酸、アゾビスシアノペンタノール、2・2-アゾビス(2-アミノプロパン)ハイドロクロリドなどが挙げられる。また官能基を有する連鎖移動剤には、上記官能基としてたとえばカルボキシル基、水酸基、アミノ基、ハロゲン、エポキシ基などを有しかつ共重合の連鎖移動剤として効果的に作用するものであれば広く包含

少なくとも後者の低分子量体が仕込み全量(単量体混合物と低分子量体との和)の30~90重量%となるようにすれば、重合時の発熱に起因する突沸などの現象を確実に防ぐことができる。低分子量体の仕込み量を90重量%までに抑える理由は、この量を越えて過度に多くすると使用する単量体の量が少なくなりすぎて重合開始反応に支障をきたしたり、工場での生産スケールで実施する場合に実用性に欠けるきらいがあるからである。

ここに用いられる重合熱制御用のアクリル系低分子量体は、この発明法により得ようとする低分子量体と単量体、連鎖移動剤、重合開始剤などの組成や平均分子量のような特性が類似するものであり、この調製は溶媒を使用せずに予め小スケールで合成するか、あるいは溶媒を使用して合成した後溶媒を揮散させる方法で入手するか、さらにはこの発明法の適用によつて得られるものを繰返し重合における重合熱制御用の低分子量体として利用するなど、いずれの態様によつても差し支えない。

特開昭55-18457(4)

される。代表例として2-メルカプト酢酸、2-メルカプトエタノール、2-アミノエタンチオール、三塩化酢酸、四塩化炭素、四臭化炭素、2-メルカプト酢酸グリシジルエステル



などを挙げる

ことができる。
さて次にこのような単量体、重合開始剤および連鎖移動剤を出発原料としてこの発明法によるアクリル系低分子量体を製造する方法に付き説明する。

最初に適当な重合槽からなる重合系内に使用する単量体と連鎖移動剤とからなる混合物を仕込むが、この仕込みは上記の混合物の全量を一括して仕込むのではなくその一部だけとし、かつこの一部の混合物とともに予め調製された重合熱制御用のアクリル系低分子量体を共に仕込む。

単量体混合物と重合熱制御用のアクリル系低分子量体との仕込み割合は、主として単量体の種類、つまり重合時の発熱の大小によつて決定されるが、

このようにして仕込まれた低分子量体と単量体混合物を所定の温度に、つまり使用する重合開始剤に適した温度に通常外浴を通じて加温し、これに上記の開始剤を添加する。この添加により重合系内は一定の誘導期間後急激に発熱してくるが、この重合初期の発熱は予め仕込まれた低分子量体によつて吸収されるため突沸などの現象を引きおこすまでには至らず、自然に穏やかとなつてくる。

この時点でさらに系内に単量体と連鎖移動剤とからなる混合物の残りと、必要に応じて重合開始剤とを混合して滴下法で徐々に添加することにより、最終的にはほぼ一定温度で安定な重合反応を続行できる。

かくして得られるアクリル系低分子量体は、重合熱制御用に使用した低分子量体とほぼ同じ特性を有する平均分子量が2000~8000程度の液状のものであり、溶媒ないし分散媒を含まないため重合反応後に媒体を除去する工程を加えることなくそのまま使用に供することができる。その用途としてはポリ塩化ビニルの可塑剤、塗料用

レベリング剤などがあり、また官能基を有する共重合性単量体や官能基を有する連鎖移動剤ないし重合開始剤を使用したものでは多官能性化合物と併用して、従来のアクリル系高分子量体の場合と同じ用途、たとえば接着剤、シーラント、塗料などに利用できる。

以上詳述したとおり、この発明法はアクリル酸エステル（もしくはメタクリル酸エステル）を主単量体とするアクリル系低分子量体を溶媒ないし分散媒を使用することなく製造するに当たり、重合熱制御用のアクリル系低分子量体を使用して、これを予め重合系内に単量体混合物とともに仕込むようにしているから、重合初期に突沸などの危険な状態を招くことなく、また攪拌に支障をきたすことなく、終始円滑な重合反応を行なわせることができ、工場での生産スケールに適した実用性の高い製造法を提供できるものである。

次に実施例によりこの発明をさらに具体的に説明する。

実施例 1

の温度75℃というほぼ一定温度で滴下速度6kg/時間で7.5時間重合反応を続行させ、さらに3時間同温度に保って重合反応を終了した。

このようにして得られたアクリル系低分子量体は重合率が98.2%で、回転粘度計による30℃の粘度が70ポイズ、平均分子量が5500であつて、この低分子量体には予め調製した重合熱制御用の低分子量体も含まれているが、この重合熱制御用の低分子量体の初期の粘度および平均分子量とほとんど同じ特性を示すものであつた。

なおまたこのようにしてつくられたアクリル系低分子量体を今度は重合熱制御用の低分子量体として新たに利用し、以下前記と同様にこの発明法による重合を繰り返したところ、この場合も重合初期に突沸などの支障をきたすことなく円滑な重合反応を行なわせることができ、得られる低分子量体も重合熱制御用として使用したものとほとんど変わらない特性を示していた。

これらの方法で得られるアクリル系低分子量体はポリ塩化ビニルの可塑性、アクリル系粘着剤の

アクリル酸n-ブチル100重量部、n-ブチルメルカプタン2重量部およびアゾビスイソブチロニトリル0.1重量部を出発原料とし、適宜の重合法ないし重合条件で予め調製した、回転粘度計による30℃の粘度が70ポイズ、平均分子量が5600の重合熱制御用のアクリル系低分子量体を使用し、以下の重合を行なつた。

まず上記の低分子量体20kgと、アクリル酸n-ブチル100重量部およびn-ブチルメルカプタン2重量部からなる混合物4.08kgとを80℃の重合釜に仕込み、重合系内を攪拌しながら窒素置換して70℃に加温した。約60分間窒素置換した後アゾビスイソブチロニトリル6gを加えたところ、約22分間の誘導期間後、重合が始まり発熱してきたが、最高温度82℃に達してからはやや穏やかになつた。その後さらにアクリル酸n-ブチル100重量部とn-ブチルメルカプタン2重量部とアゾビスイソブチロニトリル0.1重量部とからなる混合物4.5kgを滴下漏斗により徐々に重合系内に加えて、外浴温度68℃、重合系内

軟化剤などとして有効に利用できるものである。

実施例 2

実施例1において重合熱制御用のアクリル系低分子量体と、アクリル酸n-ブチル100重量部およびn-ブチルメルカプタン2重量部とからなる混合物の仕込み量を下表に示される如く変化させて、重合初期の発熱状態を観察した。

	No. 1	No. 2	No. 3
重合熱制御用の アクリル系低分子 量共重合体	20kg (81.3)	20kg (79.7)	20kg (76.6)
単量体と連鎖 移動剤との混合物	4.59kg (18.7)	5.1kg (20.3)	6.12kg (23.4)

(但し、表中の()は仕込み全量に対する重量%を示す)。

その結果、重合初期の最高発熱がNo.1では88℃、No.2では96℃、No.3では110℃に上昇したが、突沸はみられず、それぞれの発熱がやや穏やかになつてから実施例1と同様に重合反応を続

けたところ、いずれも終始円滑な重合反応を行なわせることができた。

一方、アクリル酸 n -ブチル 100 重量部と n -ブチルメルカプタン 2 重量部とからなる混合物の仕込み量をさらに増加して、7.14 μ (仕込み全量の 26.3 重量%) にしたところ、初期の発熱によって突沸し危険な状態となった。これは重合熱制御用のアクリル系低分子量体を全く使用しない場合と同じ結果であり、単量体としてアクリル酸 n -ブチルを使用する場合は重合熱制御用のアクリル系低分子量体の仕込み割合を少なくとも約 7.5 重量% 以上とする必要がある。

実施例 3

アクリル酸 n -ブチル 100 重量部、アクリル酸 5 重量部、2-メルカプト酢酸 0.7 重量部およびアゾビスシアノバレリアン酸 0.1 重量部を出発原料とし適宜の重合法ないし重合条件で予め調製した、回転粘度計による 35℃ の粘度が 2500 ポイズ、平均分子量が 22000 の重合熱制御用のアクリル系低分子量体を使用し、以下の重合を

の粘度が 2500 ポイズ、平均分子量が 21000 であつて、この低分子量体には予め調製した重合熱制御用の低分子量体も含まれているが、この重合熱制御用の低分子量体の初期の粘度および平均分子量とほとんど同じ特性を示すものであつた。

なおまたこのようにして得られたアクリル系低分子量体を今度は重合熱制御用の低分子量体として新たに利用し、以下前記と同様の重合を繰り返したところ、この場合も重合初期に突沸などの支障をきたすことなく、円滑な重合反応を行なわせることができ、得られる低分子量体も重合熱制御用として使用したものとはほとんど変らない特性を示していた。

この実施例においては共重合性単量体としてアクリル酸を使用しているので重合発熱が大であり、また連鎖移動剤の使用量が少ないため、つまり得られる低分子量体の平均分子量が大きいため、重合熱制御用の低分子量体の仕込み量を初期の仕込み全量に対し前述のとおり 8.5 重量% 以上とすることにより初期の突沸を防止できたものである。

行なつた。

まず上記の低分子量体 100 μ と、アクリル酸 n -ブチル 100 重量部、アクリル酸 5 重量部および 2-メルカプト酢酸 0.7 重量部からなる混合物 15.855 μ とを、500 μ の重合釜に仕込み、重合系内を攪拌しながら窒素置換して 76℃ に加温した。約 60 分間窒素置換した後アゾビスシアノバレリアン酸 20 μ を加えたところ、約 35 分間の誘導期間後、重合が始まり発熱してきたが、最高温度 85℃ に達してからはやや穏やかになった。その後さらにアクリル酸 n -ブチル 100 重量部とアクリル酸 5 重量部と 2-メルカプト酢酸 0.7 重量部とアゾビスシアノバレリアン酸 0.1 重量部とからなる混合物 300 μ を滴下漏斗により徐々に重合系内に加えて、外浴温度 72℃、重合系内の温度 76℃ というほぼ一定な温度で、滴下速度 30 μ /時間で 10 時間重合反応を続行させ、さらに 2 時間同温度に保つて重合を終了した。

このようにして得られたアクリル系低分子量体は重合率が 98.4% で、回転粘度計による 35℃

いずれにしてもこの方法で得られるアクリル系低分子量体は、分子末端に連鎖移動剤および重合開始剤から導びかれた平均約 1 個のカルボキシル基と、分子内の任意の位置にアクリル酸から導びかれた平均約 1 個のカルボキシル基とを有し、ポリソシアネート化合物のような多官能性化合物との併用によつて分子鎖長の長い適当に架橋された良好なゴム弾性を有する高分子量体を与え、接着剤、塗料、シーラントなどの原料に非常に有効に利用できるものである。

実施例 4

アクリル酸エチル 100 重量部、アクリロニトリル 20 重量部、グリシジルアクリレート 5 重量部、ラウリルメルカプタン 4 重量部およびベンゾイルパーオキシド 0.3 重量部を出発原料とし、適宜の重合法ないし重合条件で予め調製した、回転粘度計による 30℃ の粘度が 4700 ポイズ、平均分子量が 15000 の重合熱制御用のアクリル系低分子量体を使用し、以下の重合を行なつた。

まず上記の低分子量体 50 μ と、アクリル酸エ

チル100重量部、アクリロニトリル20重量部、グリシジルアクリレート5重量部およびラウリルメルカプタン4重量部からなる混合物80 ϕ とを、500 ϕ の重合釜に仕込み、重合系内を攪拌しながら窒素置換して70 ϕ に加熱した。

約60分間窒素置換した後ベンゾイルパーオキシド180 ϕ を加えたところ、約35分間の誘導期間後、重合が始まり発熱してきたが、最高温度85 ϕ に達してからはやや穏やかになった。その後さらにアクリル酸エチル100重量部とアクリロニトリル20重量部とグリシジルアクリレート5重量部とラウリルメルカプタン4重量部とベンゾイルパーオキシド0.3重量部とからなる混合物300 ϕ を滴下漏斗により徐々に重合系内に加えて、外浴温度71 ϕ 、重合系内の温度76 ϕ というほぼ一定な温度で、滴下速度20 ϕ /時間で15時間重合反応を続行させ、さらに同温度に4時間保って重合を終了した。

このようにして得られたアクリル系低分子量体は重合率が97.5%、回転粘度計による35 ϕ の

粘度が460.0ポイズ、平均分子量が14300であつて、この低分子量体には予め調製した重合熱制御用の低分子量体も含まれているが、この重合熱制御用の低分子量体の初期の粘度および平均分子量とほとんど同じ特性を示すものであつた。

なおまたこのようにして得られたアクリル系低分子量体を今度は重合熱制御用の低分子量体として新たに利用し、以下前記と同様の重合を繰り返したところ、この場合も重合初期に突沸などの支障をきたすことなく、円滑な重合反応を行なわせることができ、得られる低分子量体も重合熱制御用として使用したものとはほとんど変わらない特性を示していた。

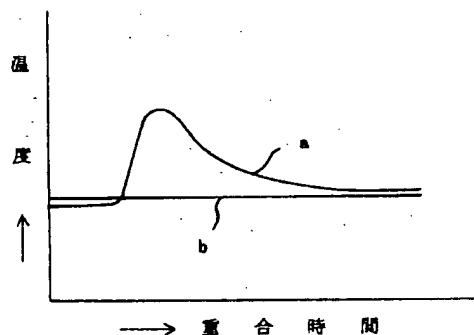
この実施例においては共重合性単量体としてアクリロニトリルを使用しているので重合の発熱が少なく、したがって重合熱制御用の低分子量体の仕込み量を少量にしても突沸などの現象を伴わず、むしろアクリロニトリルの重合速度のおそさを補うために単量体混合物の初期仕込み量を前述したように仕込み全量に対し60重量%程度に

する必要がある。

いずれにしてもこの方法で得られるアクリル系低分子量体は、分子内の任意の位置にグリシジルアクリレートから導かれた平均約5個のエポキシ基を有しており、このような低分子量体はこれとポリアミン化合物の多官能性化合物と併用することによりゴム弾性を持つ高分子量体を与えることができるから、接着剤、塗料、シーラントなどに応用できる。

4. 図面の簡単な説明

図面は一般のアクリル系単量体のラジカル重合における経時的な発熱曲線を示す特性図である。



特許出願人 日東電気工業株式会社

代理人 弁理士 難波 国 英

代理人 弁理士 桝 宜 元 邦 夫